

## ⑪ 公開特許公報(A) 平2-6617

⑫ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)1月10日

D 01 F 9/127

C 01 B 31/04

D 01 F 9/133

1 0 1 Z

6791-4L

8218-4G

6791-4L

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 炭素繊維の製造方法

⑮ 特 願 昭63-146107

⑯ 出 願 昭63(1988)6月14日

⑰ 発 明 者 村 田 勝 英 千葉県市原市若宮3-2-2  
 ⑰ 発 明 者 佐 藤 健 二 千葉県市原市辰巳台西3-9-822  
 ⑰ 発 明 者 松 本 正 文 千葉県市原市辰巳台東4-15  
 ⑰ 出 願 人 三井造船株式会社 東京都中央区築地5丁目6番4号  
 ⑰ 代 理 人 弁理士 重 野 剛

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

炭素繊維の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 炭素化合物のガスと、浮遊状態にある触媒粒子とを加熱下で接触させて炭素を繊維状に析出させる方法において、炭素化合物と、触媒微粒子と、窒素族元素、酸素族元素及びハロゲン元素よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の元素を含む界面活性剤とを含有する懸濁液を加熱帯域に供給することを特徴とする炭素繊維の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は炭素繊維の製造方法に係り、特に、炭素繊維を気相成長法により製造するにあたり、その収率を大幅に向上させる方法に関する。

## 〔従来の技術〕

炭素繊維は、従来からPAN系、ピッチ系のものが商業生産されている。しかし、PAN系は高

価であり、ピッチ系はプロセスが複雑で品質の制御がむずかしいなどの致命的な欠点がある。

これに対し、近年、金属粒子の触媒効果を用いて炭化水素の気相熱分解によって直接的に繊維を形成する気相成長法が提案されている。

気相成長法により得られる炭素繊維は、気相成長炭素繊維と称され、その高アスペクト比を有する微細な形態は、結晶性、配向性に優れていることも合せて、各種構造物材、機能材としての用途に極めて有用であることが予想される。

従来、気相成長炭素繊維の製造方法としては、電気炉内にアルミナなどの磁器、黒鉛などの基板を置き、これに炭素成長核、鉄、ニッケルなどの超微粒子触媒を形成せしめ、この上にベンゼンなどの炭化水素のガスと水素キャリアガスの混合ガスを導入し、950～1300℃の温度下に炭化水素を分解せしめることにより、基板上に炭素繊維を成長させる方法(シーディング法)が知られている。

しかし、このような方法では、①基板表面の微

妙な温度ムラや、周囲の繊維の密生度によって長さの不均一が起り易いこと、また②炭素の供給源としてのガスが反応によって消費されることにより反応管の入口に近い所と出口に近い所で繊維径が相当異なること、③基板表面でのみ生成が行なわれるため、反応管の中心部分は反応に関与せず収率が悪いこと、④超微粒子の基板への分散、還元、成長次いで繊維の取出しという独立に実施を必要とするプロセスがあるため、連続製造が不可能であり、従って生産性が悪いなどの問題点を有する。

そこで、炭素化合物のガスと無機もしくは有機遷移金属化合物のガスとキャリアガスとの混合ガスを高温反応させる炭素繊維の製造方法（流動気相法）が提案された（特開昭60-54998、60-54999、60-224816など）。  
〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、上記特開昭60-54998、60-54999、60-224816などの方法では、原料に対する製品としての炭素繊維への

転化率が低く収率が低い、あるいは生成速度が低い等の問題があった。

このため、従来においては、気相成長炭素繊維の大量生産プロセスは開発されておらず、このことが気相成長炭素繊維の工業的規模での生産を阻む原因となっていた。

本発明は上記従来の問題点を解決し、高品質の気相成長炭素繊維を高収率で得ることができ、その商業的大量生産を可能とする炭素繊維の製造方法を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の炭素繊維の製造方法は、炭素化合物のガスと、浮遊状態にある触媒粒子とを加熱下で接触させて炭素を繊維状に析出させる方法において、炭素化合物と、触媒微粒子と、窒素族元素、酸素族元素及びハロゲン元素よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の元素を含む界面活性剤とを含有する懸濁液を加熱帯域に供給することを特徴とする。

以下、本発明について詳細に説明する。

3

本発明の方法において、原料となる炭素化合物としては、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{CHCl}_3$ 、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{Cl}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CS}_2$ 等の無機化合物のほか有機化合物全般を対象とする。特に有用性の高い化合物は、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素である。また、これらの他窒素、酸素、硫黄、弗素、沃素、燐、砒素等の元素を含んだ誘導体も使用可能である。具体的な個々の化合物の例の一部を挙げると、メタン（天然ガスでも良い。）、エタン、プロパン等のアルカン化合物、エチレン、ブタジエン等のアルケン化合物、アセチレン等のアルキレン化合物、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン等のアリアル炭化水素化合物、インデン、ナフタリン、アントラセン、フェナントレン等の縮合環を有する芳香族炭化水素、シクロプロパン、シクロヘキサン等のシクロパラフィン化合物、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン等の脂環式炭化水素化合物、ステロイド等の縮合環を有する脂環式炭化水素化合物、これらの炭

4

化水素化合物に、酸素、硫黄、ハロゲン等を含む誘導体、例えば、メチルチオール、メチルエチルスルフィド、ジメチルチオケトン等の含硫黄脂肪族化合物、フェニルチオール、ジフェニルスルフィド等の含硫黄芳香族化合物、ビリジン、キノリン、ベンゾチオフエン、チオフエン等の含硫黄又は含窒素複素環式化合物、クロロホルム、四塩化炭素、クロルエタン、トリクロルエチレン等のハロゲン化炭化水素、また単体ではないがガソリン、灯油、重油、クレオソート油、ケロシン、テレピン油、樟腦油、松根油、ギヤー油、シリンダ油等も有効に使用できる。また、これら混合物も使用できることは言うに及ばない。

本発明においては、特に懸濁液の調整上、液体の炭素化合物を用いるのが好ましい。

これらの原料炭素化合物のガスを反応させて炭素繊維を成長させるための触媒としては、炭素繊維生成の触媒作用を有し、かつ微粒子状態とすることが可能なものであれば良く、特に制限はないが、好ましくは、マグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、

5

6

フェライト ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )、あるいはこれらを含む合金、例えば  $\text{Mn}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Co}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ba}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ni}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ni}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Zn}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  等が挙げられる。これらの触媒は、 $\text{H}_2\text{S}$  等で予備硫化し、硫化物として用いても良く、この場合には、より優れた収率の向上効果が得られる。

本発明において、このような触媒は、粒径  $2000\text{Å}$  以下、特に  $1000\text{Å}$  以下、とりわけ  $500\text{Å}$  程度の超微粒子として用いるのが好適である。

一方、本発明において用いる界面活性剤は、 $\text{N}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{As}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Bi}$  の窒素族元素、 $\text{O}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{Se}$ 、 $\text{Te}$ 、 $\text{Po}$  の酸素族元素、 $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ 、 $\text{At}$  のハロゲン元素の 1 種又は 2 種以上を含有するものである。具体的には次のようなものが挙げられる。

① 硫酸エステル塩型又はスルホン酸塩型アニオン界面活性剤

7

0.10～50 重量%

なお、炭素化合物が気体であったり、良好な懸濁液を生成し得ないものである場合には、適当な溶媒を用い得る。

これらは、ホモミキサー、超音波分散、ボールミル等で強制分散させるなどの方法により、容易に懸濁状態とすることができる。

本発明の実施にあたっては、このようにして調整される原料の炭素化合物、触媒微粒子及び界面活性剤を含む懸濁液を、キャリアガスと共に反応容器内に導入して反応させるが、ここで用いられるキャリアガスとしては、具体的には  $\text{H}_2$  ガス、 $\text{N}_2$  ガス、 $\text{NH}_3$  ガス、 $\text{Ar}$  ガス、 $\text{He}$  ガス、 $\text{Kr}$  ガス、 $\text{CO}_2$  ガス、 $\text{Xe}$  ガス又はこれらの混合ガスを主体とするガスが挙げられる。このうち、 $\text{H}_2$  ガスが通常の場合用いられる。

次に本発明の実施方法について図面を参照してより詳細に説明する。

第 1 図及び第 2 図は本発明の実施に好適な反応装置を示す構成説明図であって、第 1 図は横型反

9

② ポリエチレングリコール型非イオン界面活性剤

③ 第 4 級アンモニウム塩型カチオン界面活性剤

④ ポリスチレンスルホン酸ナトリウム、ポリアクリル酸ナトリウム高分子界面活性剤

これらのうち、特にアニオン系で、とりわけ  $\text{S}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{N}$  を含有する硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩、ジチオリン酸エステル塩等の界面活性剤が好適である。なお、これらの界面活性剤に、脂肪酸塩系の界面活性剤を併用することにより、分散性をより長期間維持することができる。

本発明においては、原料の炭素化合物、触媒微粒子及び界面活性剤を混合して懸濁液とする。

懸濁液の調整にあたり、各物質の混合割合は例えば次のような範囲とするのが好ましい。

触媒微粒子：炭素化合物に対して

0.05～5.0 重量%

界面活性剤：触媒微粒子に対して

8

応装置、第 2 図は縦型反応装置を示す、

第 1 図の反応装置において、符号 10 はヒータ 11 を備える反応容器（本例では反応管）であり、その一端側には、原料を含む懸濁液及びキャリアガスの供給用配管 12 と、キャリアガスの供給用配管 13 とが接続され、これらの配管 12、13 の先端 12a、13a は、ヒータ 10 の設置位置近傍にまで延びている。また、反応容器 11 の他端側には炭素繊維捕集器 14 が接続され、この炭素繊維捕集器 14 には排ガスの排出管 15 が接続されている。

このような反応装置において、配管 12 より反応容器 10 内に供給された懸濁液中の原料炭素化合物及び触媒は、配管 12 の先端 12a の近傍の加熱帯域  $T_1$  において、ヒータ 11 により加熱される。この  $T_1$  において、触媒は活性化される。この加熱帯域  $T_1$  の温度が  $500^\circ\text{C}$  未満であると、タールや煤が多くなり収率が悪くなる。逆に  $1000^\circ\text{C}$  を超えると炭素化合物がガス化して収率が落ちる。従って、この加熱帯域  $T_1$  の温度

は、500～1000℃、好ましくは600～800℃とするのが好ましい。

加熱帯域T<sub>1</sub>で活性化された触媒及び原料炭素化合物は、更に反応容器10内をキャリアガスにより送られ、加熱帯域T<sub>2</sub>において、活性化された触媒の作用により反応が進行し、炭素繊維が生成する。この加熱帯域T<sub>2</sub>の温度は反応効率の面から800～1500℃程度とするのが好ましい。

懸濁液中の界面活性剤は、原料炭素化合物と触媒とが均一にかつ一定の割合で加熱帯域に供給されるように、その分散性を安定に保つ役割を担う。同時に、含有される遊素族元素、酸素族元素、ハロゲン元素が触媒作用を高め、収率の向上に寄与する。

反応容器10内において生成した炭素繊維（図示せず）は、キャリアガスと共に炭素繊維捕集器14内に導入される。この捕集方法は従来から知られている重力沈降法、電気集塵法等の各種方法を採用することができる。なお、炭素繊維捕集器

14は、生成した炭素繊維を冷却する役割をも果たす。炭素繊維捕集器14から排出管15にて抜き出された排ガス（キャリアガス）は、そのまま排気処理手段に導入して放出しても良いのであるが、精製後再循環させて用いるようにしても良い。

第2図に示す装置は、第1図に示す装置を縦型に設計した点のみが異なり、各部の構成、機能は同様であるので、同一の機能を有する部材に同一符号を付し、その説明を省略する。

本発明によれば通常長さ10μm～500mm程度であり、直径が0.1～300μm程度の炭素繊維を界面活性剤と併用しない従来の方法に比し、2倍以上の高い収率で容易に製造することができる。

#### 〔作用〕

原料炭素化合物及び触媒微粒子を界面活性剤を用いて均一な懸濁状態で反応系に供給することにより、原料炭素化合物と触媒との割合が良好な割合で安定に維持された状態で加熱され反応に供さ

#### 1 1

れるようになるため、反応活性が向上し、収率が高められると共に、生成する炭素繊維の品質も安定する。

しかも、本発明において用いる炭素繊維はS、P、N等の、触媒に作用して触媒作用を高める、いわば副触媒効果を有する元素を含有するものであるため、収率はより高められる。

#### 〔実施例〕

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1～7

内径60mmの石英ガラス管を反応容器とする第1図に示す如き装置により炭素繊維の製造を行なった。即ち、反応容器の内部を十分にH<sub>2</sub>で置換した後、供給用配管12より第1表に示す配合割合の懸濁液をキャリアガス（H<sub>2</sub>）と共に導入し、また配管13からはキャリアガス（H<sub>2</sub>）を導入して、60～90分間供給を行なった。

#### 1 3

#### 1 2

なお、用いた物質、反応条件は以下に示す通りとした。

圧力：常圧

導入部温度T<sub>1</sub>：600℃

内部温度T<sub>2</sub>：1150℃

結果（収率）を第1表に示す。

#### 比較例1

界面活性剤を用いなかったこと以外は実施例1と同様にして炭素繊維の製造を行なった。

結果（収率）を第1表に示す。

第1表より明らかなように、本発明の方法によれば炭素繊維を著しく高い収率で得ることができる。

第 1 表

例		懸 濁 液					収 率 (%)
		炭素化合物	触 媒 微 粒 子		界 面 活 性 剤		
			種類 (平均粒径)	割合※1 (重量%)	種 類	割合※2 (重量%)	
実 施 例	1	ベンゼン	マグネタイト (500 Å)	1	ジチオリン酸亜鉛	0.25	32.3
					オレイン酸ソーダ	0.25	
	2	ベンゼン	マグネタイト	1	ドデシルベンゼンスルホン酸 ナトリウム	0.5	37.5
					オレイン酸ソーダ	0.25	
	3	ベンゼン	予備酸化マグネタイト	1	ジチオリン酸亜鉛	0.25	45.2
					ステアリン酸ソーダ	0.25	
	4	トルエン	予備酸化マグネタイト	0.5	ラウリルエーテル硫酸エステル塩	0.25	31.2
					ラウリル酸ソーダ	1.0	
5	トルエン	予備酸化マグネタイト	1.5	ジチオリン酸ソーダ	0.5	40.7	
				—	—		
例	6	トルエン	マグネタイト	0.1	ドデシルベンゼンスルホン酸 カルシウム	0.1	31.1
					ステアリン酸ソーダ	10	
	7	トルエン	予備酸化マグネタイト	0.1	ドデシルベンゼンスルホン酸 カルシウム	0.1	38.5
					ステアリン酸ソーダ	10	
比較例	1	ベンゼン	マグネタイト (500 Å)	1	—	—	15.8

※1 : 原料炭素化合物に対する重量%

※2 : 触媒微粒子に対する重量%

1 5

## 【 発 明 の 効 果 】

以上詳述した通り、本発明の炭素繊維の製造方法によれば、著しく高い収率で高品質の炭素繊維を安定に製造することができるので、気相成長炭素繊維の工業的大量生産が可能とされる。しかし、収率の向上により原料コストの低廉化が図れ、効率的な製造が可能とされる。

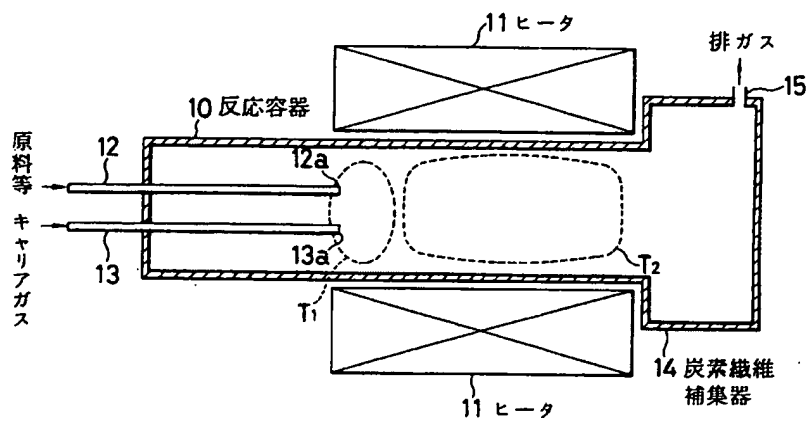
## 4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は本発明の実施に好適な装置の構成説明図である。

- 10 … 反応容器、
- 11 … ヒータ、
- 12 … 原料等供給管、
- 13 … キャリアガス供給管、
- 14 … 炭素繊維捕集器。

代 理 人 弁 理 士 重 野 剛

第 1 図



第 2 図

